



① BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

Off nl gungsschrift

DE 198 39 382 A 1

② Aktenzeichen: 198 39 382.2
③ Anmeldetag: 31. 8. 98
④ Offenlegungstag: 4. 3. 99

⑤ Int. Cl.⁵
C 01 G 1/02
H 01 M 4/86
B 01 D 53/22
G 01 N 27/407

DE 198 39 382 A 1

⑥ Unionspriorität:

9-234838	29. 08. 97	JP
10-079583	26. 03. 98	JP
10-081185	27. 03. 98	JP

⑦ Anmelder:

Mitsubishi Materials Corp., Tokio/Tokyo, JP;
Ishihara, Tatsumi, Oita, JP; Takita, Yusaku, Oita, JP

⑧ Vertreter:

Türk, Gille, Hrabel, 40593 Düsseldorf

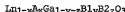
⑨ Erfinder:

Ishihara, Tatsumi, Oita, JP; Takita, Yusaku, Oita, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑩ Oxid-Ionenleiter und seine Verwendung

⑪ Es wird ein Oxid-Ionenleiter bereitgestellt, der eine höhere Oxid-Ionenleitfähigkeit als stabilisierte Zirkonerde zeigt, der eine ausgezeichnete Wärmebeständigkeit und eine hohe Ionen-Leitfähigkeit selbst bei niedrigen Temperaturen zeigt, der eine ausreichend niedrige Sauerstoff-Partialdruck-Abhängigkeit der Ionen-Leitfähigkeit zeigt, der die freie Steuerung des Verhältnisses der Ionen-Leitfähigkeit und der Elektronen-Leitfähigkeit erlaubt und der geeignet ist, zur Verwendung als Material eines Elektrolyten oder einer Luft-Elektrode einer Festkörper-Oxid-Brennstoffzelle, eines Sauerstoffsensors usw., und der auch als Material für eine Sauerstoffscheidemembran geeignet ist. Der Oxid-Ionenleiter besitzt, die durch die folgende Zusammensetzung gezeigte Formel:



worin Ln ein, zwei oder mehrere Elemente ist, die aus der Gruppe ausgewählt werden, die aus La, Ce, Pr, Nd und Sm besteht; A ein, zwei oder mehrere Elemente ist, die aus der Gruppe ausgewählt werden, die aus Sr, Ca und Ba besteht; B₁ ein, zwei oder mehrere Elemente ist, die aus der Gruppe ausgewählt werden, die aus Mg, Al und In besteht; und B₂ ein, zwei oder mehrere Elemente ist, die aus der Gruppe ausgewählt werden, die aus Co, Fe, Ni und Cu besteht; und worin die folgenden Bedingungen erfüllt sind: x ist 0,06 bis 0,3; y ist 0 bis 0,29; z ist 0,01 bis 0,3; und y + z ist von 0,025 bis 0,3.

DE 198 39 382 A 1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen Oxid-Ionenleiter vom Typ eines Selenid-Grallits, der eine Perovskit-Struktur aufweist. Der Oxid-Ionenleiter der vorliegenden Erfindung zeigt eine sehr hohe Oxid-Ionenleitfähigkeit oder Oxid-Ionen-Mischleitfähigkeit, ohne daß diese wesentlich durch den Sauerstoffpartialdruck beeinflusst wird, und er kann effektiv im Elektrolyt einer Brennstoffzelle, in der Luftkathode einer Brennstoffzelle, in einem Gassensor, wie einem Sauerstoffsensor, in einem Sauerstoff-Scheidemembran, wie einer elektrochemischen Sauerstoffpumpe, in einer Gas-Scheidemembran usw. enthalten sein.

Stand der Technik

Ein Oxid-Ionenleiter erhält seine elektrische Leitfähigkeit hauptsächlich durch die Beweglichkeit des Oxid-Ionen (O^{2-}), ohne daß seine Leitfähigkeit wesentlich auf den Elektronen beruht. Im allgemeinen wird ein solcher Oxid-Ionenleiter hergestellt aus Metalloxiden, die mit anderen Metallen dotiert sind, um so O^{2-} -Gitter-Leerstellen zu erzeugen. Man hat Versuche unternommen, um solche Oxid-Ionenleiter in verschiedenen Materialien, wie Elektrolyten von Festkörperoxid (Festkörper-Elektrolyt)-Brennstoffzellen (SOFC), Gassensoren, z.B. Sauerstoffsensoren und Sauerstoff-Scheidemembranen von elektrochemischen Sauerstoffpumpen zu verwenden.

Ein typisches Beispiel eines solchen Oxid-Ionenleiters sind die kubischen Flußspat-Festkörperverbindungen, die als "stabilisierte Zirkonerde" bezeichnet werden, die sich aus Zirkondioxid (ZrO_2) zusammensetzen, in dem eine kleine Menge eines bivalenten oder trivalenten Metalloxyds wie CoO , MgO , Y_2O_3 , Gd_2O_3 oder ähnliches gelöst ist. Die stabilisierte Zirkonerde zeichnet sich durch Wärmebeständigkeit aus und besitzt eine Leitfähigkeit, die hauptsächlich durch Oxidionen erreicht wird, über den gesamten Bereich des Sauerstoffpartialdrucks, d.h. von einer reinen Sauerstoffatmosphäre bis hin zur Wasserstoffatmosphäre. Somit neigt die stabilisierte Zirkonerde, selbst unter reduziertem Sauerstoffpartialdruck, weniger dazu, eine Verringerung der Ionen-Übergangszahl (den Verhältnis der Leitfähigkeit, die durch Oxid-Ionen erreicht wird, zur Gesamtleitfähigkeit) zu zeigen.

Daher werden die Zirkonerde-Sauerstoffsensoren, die aus stabilisierter Zirkonerde bestehen, für verschiedene Zwecke eingesetzt, wie bei der Steuerung industrieller Prozesse, einschließlich der Stahlherstellung, bei der Luft-Kraftstoff-Verhältnis-Steuerung von Automotoren usw. Die stabilisierte Zirkonerde wird auch als Material für die in der Entwicklung befindlichen Festkörperoxid-Brennstoffzellen (SOFC) verwendet, die bei Temperaturen von ungefähr 1000°C arbeiten. Man stellt jedoch fest, daß die Oxid-Ionenleitfähigkeit der stabilisierten Zirkonerde nicht sehr hoch ist und die stabilisierte Zirkonerde die Neigung aufweist, bei einer Verringerung der Temperatur eine unzureichende elektrische Leitfähigkeit zu besitzen. Z.B. weist eine Y_2O_3 -stabilisierte Zirkonerde eine Ionen-Leitfähigkeit auf, die bei 10^{-4} S/cm bei 1000°C liegt, die sich jedoch auf 10^{-8} S/cm verringert, wenn die Temperatur auf 500°C abgesenkt wird. Diese stabilisierte Zirkonerde ist daher nur bei hohen Temperaturen von nicht weniger als 800°C anwendbar.

Flußspat-Typ-Verbindungen zeigen eine sehr hohe Oxidionenleitfähigkeit, die die von stabilisierter Zirkonerde übertrifft. Ein Beispiel einer solchen Flußspat-Typ-Verbindung sind die Bi_2O_3 -Typ-Oxide, die sich aus Bi_2O_3 zusam-

mensetzen, worin Y_2O_3 in der Form einer Festkörperbindung gelöst vorliegt. Solche Flußspat-Verbindungen besitzen jedoch einen sehr niedrigen Schmelzpunkt von 850°C oder weniger und weisen somit eine geringe Wärmebeständigkeit auf, obwohl sie sehr hohe Niveaus der Ionen-Leitfähigkeit erreichen. Zusätzlich sind die Flußspat-Typ-Verbindungen unter reduzierenden Atmosphären nicht beständig. Gemäß setzt sich bei Verringerung des Sauerstoffpartialdrucks die auf Elektronen basierende elektrische n-Typ-Leitfähigkeit infolge des Übergangs von Bi^{3+} zu Bi^{2+} durch eine weitere Verringerung des Sauerstoffpartialdrucks auf das Niveau einer annähernd reinen Wasserstoffatmosphäre führt zur Reduktion der Verbindung in das Metall. Flußspat-Typ-Verbindungen können daher nicht als Material für Brennstoffzellen verwendet werden.

Eine weitere Art bekannter Flußspat-Typ-Oxid-Ionenleiter sind in die ThO_2 -Typ-Oxide. Diese Oxide zeigen eine Oxid-Ionenleitfähigkeit, die sehr viel niedriger ist als die der stabilisierten Zirkonerde. Zusätzlich wird die auf Elektronen basierende elektrische Leitfähigkeit insbesondere bei einem niedrigen Sauerstoffpartialdruck dominieren, so daß sich die Ionen-Übertragungszahl deutlich verringert. Ein CoO_2 -Typ-Oxid, erlaubt, daß die elektrische Leitfähigkeit, die auf n-Typ-Elektronen basiert, infolge eines Wechsels von Ce^{4+} in Ce^{3+} überhand gewinnt, wenn der Sauerstoffpartialdruck auf 10^{-12} atm oder weniger verringert wird, obwohl es eine Oxid-Ionenleitfähigkeit zeigt, die die der stabilisierten Zirkonerde übersteigt. Folglich ist eine Verringerung der Ionen-Übertragungszahl auch bei dieser Art Verbindung unvermeidlich.

Es sind auch Oxid-Ionenleiter bekannt, die andere Kristallstrukturen als Flußspat-Strukturen aufweisen. Beispiele solcher Oxid-Ionenleiter sind $PbWO_6$, $LaAlO_3$, Cu_2TiO_3 usw. Diese Leiter besitzen jedoch keine hohe Oxid-Ionenleitfähigkeit, und bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck kann Halbleitung auftreten, so daß die auf Elektronen basierende elektrische Leitfähigkeit überhand gewinnt, was zu einer niedrigen Ionen-Übertragungszahl führt.

Aufgehinstellung der Erfindung

Wie zuvor beschrieben, können, obwohl Oxid-Ionenleiter mit höherer Oxid-Ionenleitfähigkeit als die der stabilisierten Zirkonerde bekannt sind, diese bekannten Leiter nicht geeignet als Elektrolyt-Material in Festkörper-Oxid-Brennstoffzellen, Sauerstoffsensoren usw. verwendet werden, da sie eine unzureichende Wärmebeständigkeit aufweisen und/oder einer starken Verringerung der Ionen-Übertragungszahl infolge des Überwiegens der elektrischen Leitfähigkeit, die durch Elektronen erzeugt wird, unterliegen.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, einen Oxid-Ionenleiter bereitzustellen, der gegenüber der stabilisierten Zirkonerde überlegene Eigenschaften besitzt, wie eine größere Oxid-Ionenleitfähigkeit, der eine überlegene Wärmebeständigkeit besitzt und der nicht nur bei hohen Temperaturen, sondern ebenso bei niedrigen Temperaturen eine hohe Oxid-Ionenleitfähigkeit aufweist und bevorzugt eine geringe Verringerung der Ionen-Übertragungszahl besitzt, d.h. bei dem die elektrische Leitfähigkeit durch Oxid-Ionen über den gesamten Bereich des Sauerstoffpartialdrucks von der reinen Sauerstoffatmosphäre bis zur Wasserstoffatmosphäre, selbst wenn der Sauerstoffpartialdruck verringert wird, überwiegt. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin einen Leiter bereitzustellen, der eine hohe gemischte Leitfähigkeit besitzt.

Mittel zur Lösung der Aufgabenstellung

Die Erfinder unternehmen intensive Untersuchungen, um die oben beschriebenen Aufgaben zu lösen, und finden, daß ein Material, das eine hohe Oxid-Ionenleitfähigkeit besitzt, erhältlich ist, das auf Seltenerd-Gallat-Oxiden mit Perovskit-Typ-Struktur, ausgedrückt durch ABO_3 (wobei A ein, zwei oder mehrere Lanthanoiden-Seltenerdmetalle ist, und B Ga ist), durch Substitution eines Teils der Seltenerdmetalle auf den "A"-Plätze mit Erdalkalimetallen und/oder Substitution eines Teils der Ga-Atome auf den "B"-Plätzen mit Nicht-Übergangsmetallen wie Mg, In oder Al. Der Erfinder fand, daß ein besonders hohes Niveau der Oxid-Ionenleitfähigkeit von einer Verbindung ausgebildet wird, die durch die Formel $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$ dargestellt wird.

Fig. 1 ist ein Diagramm, das die elektrische Leitfähigkeit dieser Verbindung im Vergleich zu derjenigen konventioneller Oxid-Ionenleiter zeigt. Aus dieser Abbildung ist ersichtlich, daß die Verbindung $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$ eine überlegene elektrische Leitfähigkeit verglichen mit derjenigen zeigt, die von Y_2O_3 -stabilisierter Zirkonerde und CaO-stabilisierter Zirkonerde gezeigt werden, bei denen es sich um typische konventionelle Zirkonerden handelt. Bi_2O_3 -Oxide zeigen eine elektrische Leitfähigkeit, die höher ist als diejenige der obigen Verbindung. Sie können jedoch nicht praktisch als Oxid-Ionenleiter verwendet werden, aufgrund der zuvor beschriebenen Nachteile, wie einer unzureichenden Wärmestabilität und einer geringen Beständigkeit in einer reduzierenden Atmosphäre.

Die Erfinder unternehmen Untersuchungen, um Materialien aufzufinden, die eine noch höhere Oxid-Ionenleitfähigkeit zeigen. Als Eingabe entdecken sie, daß die Zugabe einer kleinen Menge eines Übergangsmetalls zu den "B"-Plätzen des zuvor beschriebenen Seltenerd-Gallat-Oxides zu einer weiteren Verbesserung der Oxid-Ionenleitfähigkeit führt, wodurch eine zufriedenstellend hohe Oxid-Ionenleitfähigkeit selbst bei niedrigen Temperaturen erreicht wird.

Durch die vorliegende Erfindung wird somit ein Oxid-Ionenleiter bereitgestellt, der eine durch die folgende Formel (1) dargestellte Zusammensetzung aufweist:



worin

La ein, zwei oder mehrere Elemente ist, die aus der Gruppe ausgewählt werden, die aus La, Ce, Pr, Nd und Sm besteht; A ein, zwei oder mehrere Elemente ist, die aus der Gruppe ausgewählt werden, die aus Sr, Ca und Ba besteht; B₁ ein, zwei oder mehrere Elemente ist, die aus der Gruppe ausgewählt werden, die aus Mg, Al und In besteht; und B₂ ein, zwei oder mehrere Elemente ist, die aus der Gruppe ausgewählt werden, die aus Co, Fe, Ni und Cu besteht; und worin die folgenden Bedingungen erfüllt sind:

x ist 0,05 bis 0,3;
y ist 0 bis 0,29;
z ist 0,01 bis 0,3; und
y + z ist von 0,025 bis 0,3.

In der Beschreibung der vorliegenden Erfindung bedeutet der Ausdruck "Oxid-Ionenleiter" ein elektrisch leitfähiges Material, das im wesentlichen eine Oxid-Ionenleitfähigkeit aufweist. Somit schließt der Ausdruck "Oxid-Ionenleiter" nicht nur Oxid-Ionenleiter im engeren Sinne, bei denen die größte Anteil der elektrischen Leitfähigkeit auf der Oxid-Ionenleitfähigkeit beruht, sondern auch Materialien in weiterem Sinne ein, einschließlich solcher Materialien, die als "gemischte Elektronen-Ionen-Leiter" bezeichnet werden

(auch als "gemischte Oxid-Ionenleiter" bezeichnet), bei denen die Gesamt-Leitfähigkeit in wesentlichen Anteilen sowohl auf der Elektronenleitung als auch auf der Oxid-Ionenleitung beruht.

Im Falle der Oxid-Ionenleiter in engerem Sinne, bei denen der größte Anteil der elektrischen Leitfähigkeit auf der Oxid-Ionenleitfähigkeit beruht, ist die Ionen-Übertragungszahl (das Verhältnis der elektrischen Leitfähigkeit, die durch die Ionen-Leitfähigkeit bereitgestellt wird, zur gesamten Leitfähigkeit) bevorzugt 0,7 oder mehr und noch bevorzugt 0,9 oder mehr. Im Falle des gemischten Elektronen-Ionenleiters ist die Ionen-Übertragungszahl bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 0,7, noch bevorzugt 0,2 bis 0,6.

Die vorliegende Erfindung stellt auch eine Festkörper-Oxid-Brennstoffzelle bereit, bei der der oben erwähnte Oxid-Ionenleiter als Elektrolyt oder als Lufterlektrode verwendet wird, einen Gassensor, der den oben erwähnten Oxid-Ionenleiter verwendet, eine Sauerstoff-Scheidemembran oder eine elektrochemische Sauerstoffpumpe unter Verwendung des oben erwähnten Oxid-Ionenleiters und eine Gas-Scheidemembran, die aus dem oben erwähnten Oxid-Ionenleiter hergestellt ist, die aufgrund des Unterschieds von Gaskonzentration arbeitet.

Ausführungsformen

Der Oxid-Ionenleiter der Erfindung, der die durch die Formel (1) ausgedrückte Zusammensetzung aufweist, besitzt eine Perovskit-Struktur mit einem Perovskit-Kristallgitter, das durch ABO_3 ausgedrückt wird, worin die "A"-Plätze durch die La-Atome und die A-Atome der Formel (1) besetzt werden, während die "B"-Plätze durch die restlichen Ga-Atome, B₁-Atome und B₂-Atome besetzt werden. Es wird darauf hingewiesen, daß die B₁-Atome nicht wesentlich sind und weggelassen werden können.

In der vorliegenden Erfindung werden ein Teil der "A"-Plätze und ein Teil der "B"-Plätze, die inhärent mit dreiwertigen Metallen zu besetzen sind, durch divalente Metalle besetzt (z. B. die A-Atome besetzen einen Teil der "A"-Plätze und Mg als B₁ die "B"-Plätze) oder mit Übergangsmetallen (z. B. B₂-Atome als Teil der "B"-Plätze), wodurch Sauerstoff-Fehlstellen gebildet werden. Die Oxid-Ionenleitfähigkeit scheint das Resultat der Bildung dieser Sauerstoff-Fehlstellen zu sein. Anscheinend nimmt die Anzahl der Sauerstoffatome in einer Menge ab, die der Anzahl der Sauerstoff-Fehlstellen entspricht.

Genauer ist, obwohl die Formel (1) angibt, daß die Anzahl der Sauerstoffatome drei beträgt, ihre Anzahl tatsächlich drei oder weniger und kann folglich auch durch die Formel (1') des Perovskit-Typs dargestellt werden:



worin $w \leq 3$ ist.

Die Anzahl der Sauerstoff-Fehlstellen hängt jedoch nicht nur von der Anzahl der zugegebenen Atome, z. B. A, B₁, B₂, ab, sondern auch von anderen Faktoren wie der Temperatur, dem Sauerstoffpartialdruck, dem Typ und der Menge der B₂-Atome usw. Es ist daher nicht möglich die Anzahl der Sauerstoff-Fehlstellen exakt anzugeben. In der Formel, die die Perovskit-Struktur des Materials der vorliegenden Erfindung ausdrückt, wird daher der Wert des Atomverhältnisses des Sauerstoffes aus Gründen der Bequemlichkeit als drei angegeben.

In der Formel (1) ist La ein Lanthanoiden-Seltenerdmetall, A ist ein Erdalkalimetall, B₁ ist ein Nicht-Übergangsmetall, und B₂ ist ein Übergangsmetall. Somit wird der Oxid-Ionenleiter der vorliegenden Erfindung erhalten durch

Herstellung von Lanthanoiden-Gallaten (LaGaO_3) als Basisstruktur und Dotierung der Lanthanoiden-Gallate mit drei Arten von Elementen: dem Erdalkalimetall (A), dem Nicht-Übergangsmetall (B1) und dem Übergangsmetall (B2) oder alternativ mit zwei Arten von Elementen: dem Erdalkalimetall (A) und dem Übergangsmetall (B2). Somit wird der Oxid-Ionenleiter der vorliegenden Erfindung entweder in der Form eines 5-Elemente-Verbindungsoxids ($\text{La}_2\text{B}_2\text{A}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$) oder eines 4-Elemente-Verbindungsoxids ($\text{La}_2\text{A}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$) erhalten. Diese Verbindungsoxide werden im folgenden gemeinsam als "5/4-Elemente-Verbindungsoxide" bezeichnet.

Ein 4-Elemente-Verbindungsoxid von $\text{La}_2\text{A}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$, dessen typisches Beispiel das oben erwähnte $\text{La}_2\text{Sr}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ darstellt, ist ebenfalls ein ausgezeichnetes Oxid-Ionenleiter, der eine höhere Oxid-Ionenleitfähigkeit als stabilisiertes Zirkonoxid zeigt, wie aus Fig. 1 ersichtlich ist. Dieses 4-Elemente-Verbindungsoxid wird im folgenden als "Referenz-4-Elemente-Verbindungsoxid" bezeichnet. In der vorliegenden Erfindung führt die Substitution eines Teils oder aller B1-Atome im Referenz-4-Elemente-Verbindungsoxid durch ein Übergangsmetallverbindung (B2-Atom) zu einem Oxid-Ionenleiter, der im allgemeinen eine höhere Oxid-Ionenleitfähigkeit zeigt, als das Referenz-4-Elemente-Verbindungsoxid.

Fig. 2 zeigt beispielsweise die elektrische Leitfähigkeit eines 5-Elemente-Ionen-Leiters (La ist La, A ist Sr, B1 ist Mg, und B2 ist Ni), der erhalten wird durch Substitution eines Teils des Mg im Referenz-4-Elemente-Verbindungsoxid $\text{La}_2\text{Sr}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ mit einem Übergangsmetall (dargestellt durch "M" in Fig. (2)).

Wie aus dieser Figur ersichtlich ist, zeigt das 5-Elemente-Verbindungsoxid, das so erhalten wird, eine viel höhere elektrische Leitfähigkeit als das Referenz-4-Elemente-Verbindungsoxid, vorausgesetzt, daß das B2-Atom (M) in der allgemeinen Formel der Fig. 2 Co oder Fe ist. Insbesondere zeigt das Referenz-4-Elemente-Verbindungsoxid eine drastische Reduktion der Leitfähigkeit bei niedrigen Temperaturen, d. h. im Bereich von 630°C oder darunter von 1,1 oder größer des Abszissenwertes. Im niedrigen Temperaturbereich ist daher der Beitrag des Co oder Fe bei der Verbesserung der Leitfähigkeit deutlicher, denn das B2-Atom (Ni) ist, übertrefft die Leitfähigkeit des 5-Elemente-Verbindungsoxids diejenige des Referenz-4-Elemente-Verbindungsoxids, wenn die Temperatur ungefähr 840°C oder weniger ist (0,9 oder größer ausgedrückt als Abszissenwert).

Wenn das B2-Atom (M) Cu ist, übersteigt die Leitfähigkeit des 5-Elemente-Verbindungsoxids diejenige des Referenz-4-Elemente-Verbindungsoxids, wenn die Temperatur ungefähr 630°C oder weniger ist (1,1 oder größer, ausgedrückt als Abszissenwert). Es ist darauf hinzuweisen, daß selbst wenn die Temperatur unterhalb der oben erwähnten Schwellen liegt, sich die Leitfähigkeit nicht weiter verringert, sondern im wesentlichen konstant bleibt. Folglich wird die höchste Leitfähigkeit erhalten, wenn der Abszissenwert 1,3 oder darüber liegt, d. h. bei ungefähr 500°C oder weniger.

Wenn das B2-Atom Ni oder Cu ist, wird das 5-Elemente-Verbindungsoxid bevorzugt als Oxid-Ionenleiter bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen verwendet. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, daß das Referenz-4-Elemente-Verbindungsoxid ($\text{La}_2\text{Sr}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$) eine sehr hohe Leitfähigkeit im Vergleich mit stabilisiertem Zirkonoxid aufweist, selbst bei Temperaturen oberhalb von 1,0, ausgedrückt als Abszissenwert. Es ist daher verständlich, daß das 5-Elemente-Verbindungsoxid, wozu das B2-Atom Ni oder Cu ist, eine ausreichend hohe Leitfähigkeit, verglichen mit stabilisiertem Zirkonoxid, nicht nur bei niedrigen Temperatu-

ren, sondern auch bei hohen Temperaturen aufweist.

Verwendet man Mn als Übergangsmetall für die B2-Atome, ist die Leitfähigkeit niedriger als diejenige des Referenz-4-Elemente-Verbindungsoxids bei hohen Temperaturen von 1,1 oder weniger, ausgedrückt als Abszissenwert. In diesem Fall ist die Leitfähigkeit annähernd gleich der des Referenz-4-Elemente-Verbindungsoxids, selbst bei niedrigen Temperaturen von 1,1 oder größer, ausgedrückt als Abszissenwert. Somit führt die Substitution eines Teils des Mg mit dem Übergangsmetall nicht zu einer wesentlichen Verbesserung in der Leitfähigkeit ungeachtet der Temperatur. Das Übergangsmetall für die B2-Atome ist daher ein, zwei oder mehrere Atomen, die aus der Gruppe ausgewählt werden, die aus Co, Fe, Ni und Cu besteht, die mindestens in einem Teil des Temperaturbereichs zu einer Verbesserung der Leitfähigkeit gegenüber dem Referenz-4-Elemente-Verbindungsoxid führen.

Die 5/4-Elemente-Verbindungsoxide der Erfindung zeigen eine reduzierte elektrische Leitfähigkeit oder Ionen-Übertragungszahl, wenn die Atomverhältnisse der Dotierungsatome, d. h., das Atomverhältnis "x" der A-Atome auf den A-Plätzen oder das Gesamtatomverhältnis "x + y" der B1- und B2-Atome auf den B-Plätzen nicht innerhalb der oben beschriebenen Bereiche liegen.

Fig. 3 zeigt die Änderung der Leitfähigkeit in Bezug auf die Veränderung des Verhältnisses der A-Atome (Sr). Es ist ersichtlich, daß die Leitfähigkeit verringert wird, wenn das Atom-Verhältnis "x", nicht im Bereich von 0,05 bis 0,3 liegt, d. h. wenn das Atomverhältnis der La-Atome nicht im Bereich von 0,7 bis 0,95 liegt.

Fig. 4A zeigt die Veränderung in der Leitfähigkeit, die beobachtet wird, wenn das Gesamtatomverhältnis "y + z" der B1-Atome und der B2-Atome verändert wird, während das Verhältnis y : z bei 11,5 : 8,5 fixiert wird. Die Leitfähigkeit steigt mit dem Anstieg des Gesamtatomverhältnisses "y + z" an. Der Anstieg im Wert "y + z" verursacht jedoch eine Reduktion der Ionen-Übertragungszahl, wie aus Fig. 4B ersichtlich ist. Genaue reduziert sich die Übertragungszahl bis auf 0,7, wenn der Wert "y + z" 0,3 übersteigt, d. h., wenn das Atomverhältnis von Ga unter 0,7 liegt.

Wendet man sich nun Fig. 5 zu, so ergibt sich im Hinblick auf das B2-Atom, das eines der zwei Dotierungsatome auf den B-Plätzen ist, daß die Leitfähigkeit ansteigt, wenn der "x"-Wert, der das Atomverhältnis des B2-Atoms (Co) bezeichnet, ansteigt. Dies liegt daran, daß das Übergangsmetall als B2-Atom dazu neigt, eine auf n- oder p-Typ-Elektronen basierende Leitung als Ergebnis der Änderung in der Valenz zu entwickeln. Folglich nimmt der Anteil der Oxid-Ionenleitfähigkeit, d. h. der Ionen-Übertragungszahl entsprechend ab.

Wie aus Fig. 5 ersichtlich ist, besitzt ein 5-Elemente-Verbindungsoxid mit einem "x"-Wert von nicht größer als 0,15 eine Ionen-Übertragungszahl von 0,7 oder mehr. Insbesondere wird eine Ionen-Übertragungszahl von 0,9 oder höher erhalten, wenn der "x"-Wert 0,10 oder weniger beträgt. Folglich arbeitet das 5-Elemente-Verbindungsoxid mit einem solchen Wert von "x" als zuvor beschriebener Oxid-Ionenleiter im engeren Sinne.

In diesem Fall müssen die B-Plätze jedoch in einem gewissen Ausmaß Nicht-Übergangsmetalle als B1-Atome auf den B-Plätzen aufweisen, um den Anteil der Elektronenleitung auf 0,3 oder weniger zu halten. Wie später beschrieben, kann dieses Material geeignet als Material eines Elektrolyten einer Festkörper-Oxid-Brennstoffzelle, als Gassensor, als Sauerstoff-Scheidemembran einer elektrochemischen Sauerstoffpumpe usw. angewendet werden.

Umgekehrt dient ein "x"-Wert, der 0,15 übersteigt, dazu, die Ionen-Übertragungszahl auf ein Niveau von unter 0,7 zu re-

duzieren, so daß das Verbindungsoxid als ein Elektronen-Ionen-Mischleiter arbeitet. Wie zuvor erwähnt, fällt ein solcher Elektronen-Ionen-Mischleiter auch unter den Umfang des Oxid-Ionenleiters der vorliegenden Erfindung. Es ist darauf hinzuweisen, daß die Ionen-Übergangszahl noch immer in der Höhe von 0,3 liegt, selbst wenn der "x"-Wert 0,2 ("y"-Wert ist 0) ist, d. h., selbst wenn in einem 4-Elemente-Verbindungsoxid, bei dem Mg als B1-Atom vollständig durch Co (B2-Atome) ersetzt wurde. Ein solches 4-Elemente-Verbindungsoxid kann daher zufriedenstellend als gemischter Elektronen-Ionen-Leiter dienen und dient daher als Oxid-Ionenleiter der vorliegenden Erfindung, während er die größte Leitfähigkeit, wie zuvor beschrieben, aufweist. Wie später erläutert wird, kann ein solcher gemischter Leiter vorteilhaft als Material einer Luftelektrode einer Festkörper-Oxid-Brennstoffzelle oder als Gas-Scheidemembran dienen.

Die folgenden Bedingungen sind bevorzugt in der allgemeinen Formel (1) erfüllt:

Ln: La, Nd oder eine Mischung von La und Nd, bevorzugt

La;

A: Sr

B1: Mg

B2: Co

x = von 0,10 bis 0,25, bevorzugter von 0,17 bis 0,22

y = von 0 bis 0,17, bevorzugter von 0,09 bis 0,13

y + z = von 0,10 bis 0,25, noch bevorzugter von 0,15 bis 0,20.

Der "x"-Wert ist wie folgt:

Damit der Leiter der Erfindung als Oxid-Ionenleiter im engeren Sinne mit einer hohen Oxid-Ionenleitfähigkeit (0,7 oder höher, bevorzugt 0,9 oder höher, ausgedrückt als Ionen-Übergangszahl) arbeitet, ist es wünschenswert, daß der "x"-Wert im Bereich von 0,02 bis 0,15 liegt, bevorzugter von 0,07 bis 0,10 liegt. Umgekehrt erfüllt der "x"-Wert bevorzugt die Bedingung $0,15 < x \leq 0,3$, noch bevorzugter $0,15 < x \leq 0,25$, wenn es gewünscht wird, daß der Leiter der Erfindung als gemischter Elektronen-Ionen-Leiter dient.

In einer bevorzugten Form der vorliegenden Erfindung sind die Bedingungen wie folgt: Ln = La, A = Sr, B1 = Mg, B2 = Fe, x = von 0,1 von 0,3, y = von 0,025 bis 0,25, z = von 0,01 bis 0,15 und y + z = von 0,035 bis 0,3. Somit wird die bevorzugte Form des Oxid-Ionenleiters durch die folgende Formel (2) ausgedrückt:



worin

x von 0,1 bis 0,3 ist;

y von 0,025 bis 0,29 ist;

z von 0,01 bis 0,15 ist; und

y + z von 0,035 bis 0,3 ist.

Der durch die Formel (2) ausgedrückte Oxid-Ionenleiter zeigt eine hohe Leitfähigkeit, ohne irgend eine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck zu zeigen. Obwohl die p-Typ-Halbleitung einen schwachen Beitrag zur elektrischen Leitfähigkeit unter hohem Sauerstoffpartialdruck leistet, überwiegt die Oxid-Ionenleitfähigkeit über einen weiten Bereich des Sauerstoffpartialdruckes von $1 \text{ bis } 10^{-21} \text{ atm}$, d. h. in einer reduzierenden Atmosphäre bis zu einer oxidierenden Atmosphäre. Zusätzlich liegt die Ionen-Übergangszahl der elektrischen Leitfähigkeit bei 0,9 oder höher. Angesichts der hohen Ionen-Übergangszahl, die sich umgekehrt des Sauerstoffpartialdruckes zeigt, und angesichts der elektrischen Leitfähigkeit ist ersichtlich, daß die Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit, die durch den Oxid-Ionenleiter der vorliegenden Erfindung erzielt wird, hauptsächlich auf

einer Verbesserung der Oxid-Ionenleitfähigkeit beruht.

Fig. 6 zeigt die elektrische Leitfähigkeit bei 550°C, die sich unter einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-2} atm bei einem

5 S-Elemente-Verbindungsoxid ($\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$) ausbildet, das erhalten wird durch Substitution des Fe gegen einen Teil des Mg in dem Referenz-4-Elemente-Verbindungsoxid, das durch die Formel $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$ dargestellt wird. Man erkennt aus dieser Abbildung, daß das 5-Elemente-Verbindungs-oxid, das durch Substitution eines Teils des Mg durch Fe erhalten wird, eine höhere elektrische Leitfähigkeit als das Referenz-4-Elemente-Verbindungsoxid zeigt, bei dem der Wert "x" 0 ist. Insbesondere ist die elektrische Leitfähigkeit hoch, wenn der Wert "x" im Bereich von 0,01 bis 0,05 liegt und wird maximal, wenn der Wert "x" ungefähr bei 0,03 liegt.

Fig. 7A zeigt die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit mit der Temperatur (Arrhenius-Diagramm), die durch das 5-Elemente-Verbindungsoxid $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ (x = 0,03, 0,05, 0,1 und 0,15) der allgemeinen Formel (2) im Vergleich mit der durch das 4-Elemente-Verbindungsoxid, bei dem der Wert "x" 0 ist, erhalten wird, während Fig. 7B die Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes der elektrischen Leitfähigkeit zeigt, die durch ein 5-Elemente-Verbindungs-oxid der allgemeinen Formel (2) ausgedrückt wird, wobei der "x"-Wert auf 0,03 fixiert ist, ebenso wie durch andere verwandte Verbindungen.

Wie aus diesen Abbildungen ersichtlich ist, zeigt das 5-Elemente-Verbindungsoxid eine hohe elektrische Leitfähigkeit über einen weiten Bereich der Temperatur und des Sauerstoffpartialdruckes und zeigt praktisch keine Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck. Es ist daher erkennbar, daß dieses 5-Elemente-Verbindungs-oxid eine Ionen-Übergangszahl in der Höhe von 0,9 oder darüber aufweist.

Dieses 5-Elemente-Verbindungsoxid kann daher geeignet als Material eines Elektrolyten einer Festkörper-Sauerstoff-Brennstoffzelle, eines Gassensors, einer Sauerstoff-Scheidemembran, einer elektrochemischen Sauerstoffpumpe usw. dienen. Man erkennt, daß dieses Material Produkte bereitstellt, die diejenigen, die auf stabilisierter Zirkonerde beruhen, überlegen sind, da die elektrische Leitfähigkeit, die durch dieses Material ausgebildet wird, höher ist als diejenige der stabilisierten Zirkonerde und auf Änderung in der Temperatur und im Sauerstoffpartialdruck nur durch geringe Änderungen reagiert.

Unter den durch die allgemeine Formel (2) ausgedrückten Zusammensetzungen sind die Zusammensetzungen, die die folgenden Bedingungen erfüllen, besonders bevorzugt:

x = von 0,15 bis 0,25, insbesondere von 0,17 bis 0,22,

y = von 0,09 bis 0,24, insbesondere von 0,10 bis 0,20,

z = von 0,01 bis 0,05, insbesondere ungefähr 0,03,

y + z = von 0,10 bis 0,25, insbesondere von 0,15 bis 0,22.

Der Oxid-Ionenleiter der vorliegenden Erfindung kann erhalten werden durch Herstellung von Pulvern der Oxide der Aufbauelemente, Mischen der Pulver in vorgegebenen Verhältnissen, Formen der Mischung in die vorgegebene Form durch geeignete Mittel und Sintern durch Wärmebehandlung der geformten Mischung. Die Pulvermaterialien müssen nicht immer Oxide sein, es können auch Vorläufer wie Carbonate, Carboxylate usw. die während der Wärmebehandlung durch thermische Zersetzung Oxide bilden, gleichwertig verwendet werden. Die Wärmebehandlungstemperatur für das Sintern liegt im allgemeinen bei 1200°C oder höher, bevorzugter bei 1300°C oder höher. Die Wärmebehandlungszeit liegt im Bereich von mehreren Stunden bis

mehreren 10 Stunden. Um die Wärmebehandlungsdauer zu reduzieren, kann die Rohmaterialmischung bei einer Temperatur, die unterhalb der Wärmebehandlungstemperatur liegt, vorbehandelt werden. Die Wärmevorbehandlung kann z. B. durchgeführt werden durch Erhitzen der Rohmaterialmischung für 1 bis 10 Stunden bei einer Temperatur zwischen 500 und 1300°C. Die wärmebehandelte Mischung wird bei Bedarf zerkleinert und dann geformt und schließlich wärmebehandelt. Das Formen kann durch geeignete bekannte Techniken wie die uniaxiale Kompression, durch isostatischen Druck, durch Extrusion und Bandgießen durchgeführt werden. Die Wärmebehandlung kann ebenso wie die Wärme-Vorbehandlung bevorzugt in einer oxidierenden Atmosphäre wie unter Luft, oder in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt werden.

Unter den Oxid-Ionenleitern der vorliegenden Erfindung arbeiten die 5-Elemente-Verbindungsoxide mit einem "y"-Wert von 0,025 oder größer und einem "x"-Wert von 0,15 oder weniger als Oxid-Ionenleiter im engeren Sinne, da die Oxid-Ionenleitfähigkeit bei der elektrischen Leitfähigkeit überwiegt (0,7 oder größer in Bezug auf die Ionen-Übergangszahl). Dieser Materialtyp kann daher für verschiedene Oxid-Ionenleiter anstelle der stabilisierten Zirkonerde verwendet werden, die konventionell verwendet wird, z. B. als Material eines Elektrolyten einer Festkörper-Oxid-Brennstoffzelle, als Gassensor usw. Dieser Typ des Oxid-Ionenleiters der vorliegenden Erfindung zeigt eine höhere Oxid-Ionenleitfähigkeit, als stabilisierte Zirkonerde und arbeitet daher selbst bei niedrigen Temperaturen, und man erwartet folglich, daß damit Produkte bereitgestellt werden können, die diejenigen, die aus stabilisierter Zirkonerde hergestellt werden, überlegen sind.

Die Oxid-Ionenleiter wie YSZ finden eine Anzahl von Verwendungen. Eine der bedeutendsten Anwendungen ist die Verwendung als Material eines Elektrolyten einer Festkörper-Oxid-Brennstoffzelle (SOFC). Die modernste SOFC besitzt eine Zellstruktur mit einem Elektrolyten, der aus einem dünnen Film von Y_2O_3 -stabilisierter Zirkonerde (YSZ) zusammengesetzt ist, einer Luftelektrode (Kathode), die aus einem Material mit Perowskit-Struktur gebildet ist, der Elektroden-Leitfähigkeit zeigt, wie Sc -dotiertes $LaMnO_3$ und einer Brennstoff-Elektrode (Anode), die durch ein Metall wie Ni oder ein Cermet gebildet wird, wie Ni-YSZ. Die SOFCs unter Verwendung des YSZ als Elektrolyt werden gewöhnlich so gebaut, daß sie bei hohen Temperaturen von ungefähr 1000°C arbeiten, da die Leitfähigkeit des YSZ bei niedrigen Temperaturen gering ist, und da ein höherer Energieerzeugungswirkungsgrad erhalten wird durch eine kombinierte Erzeugung, die die Energieerzeugung durch einen Turbinengenerator verwendet, der die Abgaswärme der SOFC benutzt.

Im allgemeinen weisen die SOFC einen großen Spannungsabfall infolge des Widerstands des Elektrolyten auf. Daher ist die Ausgangsleistung umso größer, je dünner der Elektrolyt ist. Aus diesem Grund wird YSZ, das den Elektrolyten bildet, in der Form eines Films mit einer Dicke verwendet, die bei 30 bis 50 µm liegt. Die Oxid-Ionenleitfähigkeit des YSZ ist jedoch noch immer zu gering. Um die Leistungseigenschaften auf ein in der Praxis befriedigendes Niveau zu bringen, ist es daher erforderlich, daß die SOFC auf eine Temperatur von ungefähr 1000°C erhitzt wird. Man hat berichtet, daß, wenn ein Dünn-Film-YSZ von 30 µm Dicke verwendet wird, die peakische Ausgangsleistung von ungefähr 0,35 W/cm² erreicht werden kann bei Betriebstemperaturen von ungefähr 1000°C. Eine höhere Ausgangsleistung zu erreichen, oder zur Verringerung der Betriebstemperatur wurde über Ergebnisse von Experimenten berichtet, die unter Verwendung von YSZ-Filmen von mehreren um

bis 10 µm, Solch extrem dünne YSZ-Filme sind jedoch unter dem Gesichtspunkt der Zuverlässigkeit nicht bevorzugt, da die Gasdurchlässigkeit, die ein wesentliches Erfordernis des Flusses ist, mit solch extrem dünnen Filmdicken nicht sichergestellt ist.

Der Oxid-Ionenleiter im engeren Sinne der Erfindung, der durch das 5-Elemente-Perowskit-Typ-Oxid gebildet wird, kann eine sehr viel höhere Oxid-Ionenleitfähigkeit als YSZ bereitstellen und folglich eine höhere Ausgangsleistung bereitstellen, als sie durch einen YSZ-Film erzeugt wird, selbst wenn der Elektrolytfilm dieses Materials eine Dicke von 0,5 mm (500 µm) besitzt, die durch die Sintertechnik zu erreichen ist. Mit einem solchen Elektrolytfilm, übertrifft die maximale Ausgangsleistungsdichte, obwohl sie abhängig von der Art der B2-Atome oder dem Atomverhältnis variiert, diejenige, die durch SOFC unter Verwendung von YSZ-Dünnschichten von 30 µm Dicke erzeugt wird, selbst bei Temperaturen von ungefähr 1000°C. Bei verringerten Betriebstemperaturen von 800°C beträgt die maximale Ausgangsleistungsdichte das mehrfache, d. h. das dreifache oder mehr derjenigen Ausgangsleistungsdichte, die unter Verwendung eines YSZ-Dünnschicht erhalten wird. Alternativ stellt ein Elektrolytfilm, der durch dieses 5-Element-Perowskit-Oxid gebildet wird, selbst wenn die Dicke eine Größe von ungefähr 200 µm aufweist, eine Ausgangsleistungsdichte bereit, die derjenigen, die bei 1000°C durch einen konventionellen YSZ-Film von 30 µm Dicke erzeugt, äquivalent ist, selbst bei einer niedrigen Temperatur von 600 bis 700°C.

Wenn der Oxid-Ionenleiter der vorliegenden Erfindung als Elektrolyt einer Festkörper-Brennstoffzelle (SOFC) verwendet wird, wird die spezielle Zusammensetzung geeignet entsprechend der Betriebstemperatur der SOFC ausgewählt. Z.B. ist es, wenn ein Co-Betrieb unter Verwendung der Energieerzeugung durch einen Turbinengenerator, der Abgas verwendet, durchgeführt wird, erforderlich, daß die Betriebstemperatur in der Höhe von ungefähr 1000°C liegt. Für solche Zwecke wird der Elektrolyt bevorzugt durch ein 5-Elemente-Verbindungsoxid gebildet, worin Co oder Fe, insbesondere Co als B2-Atom verwendet wird, da ein solches Oxid eine hohe Oxid-Ionenleitfähigkeit bei hohen Temperaturen besitzt. Wenn die Betriebstemperatur jedoch niedriger ist, z. B. etwa 800°C, kann auch ein 5-Elemente-Verbindungsoxid, das Ni als B2-Atom verwendet, eingesetzt werden. Ein 5-Elemente-Verbindungsoxid, das Ca als B2-Atom einsetzt, kann ebenfalls verwendet werden, wenn die Temperatur so niedrig wie 600°C oder darunter liegt.

Der Energiegewinnungs-Wirkungsgrad der SOFC verringert sich nicht signifikant, selbst wenn die Betriebstemperatur so niedrig ist wie 600 bis 700°C, vorausgesetzt, daß die Energieerzeugung unter Verwendung von Dampf oder Abgasen für die Energiegewinnung oder sonst wie emittierte Wärme effektiv als Quelle der thermischen Energie verwendet wird. Solche verringerten Betriebstemperaturen erlauben die Verwendung von Materialien auf Eisenbasis, wie rostfreier Stahl als Konstruktionsmaterial der SOFC. Die Verwendung eines solchen auf Eisen basierenden Materials verringert deutlich die Materialkosten verglichen mit dem Fall, bei dem Betriebstemperaturen in der Höhe von ungefähr 1000°C erforderlich sind, was die Verwendung von teuren Ni-Cr-Legierungen oder Keramikmaterialien erfordert. Es war unmöglich ein SOFC herzustellen, die bei solch niedrigen Temperaturen arbeitet, unter Verwendung von YSZ. Entsprechend der vorliegenden Erfindung wird es jedoch möglich eine Anzahl von SOFC-Klassen herzustellen, die mit verschiedenen Anforderungen oder Umgebungen der Verwendung im Einklang stehen, einschließlich von SOFCs, die bei relativ niedrigen Temperaturen betrieben

werden können und SOFCs, die bei vergleichsweise hohen Temperaturen betrieben werden können.

Insbesondere stellt der Oxid-Ionenleiter, der aus dem 5-Elemente-Verbindungsoxid, das durch die allgemeine Formel (2) dargestellt wird, einen Elektrolyt für eine SOFC bereit, der zufriedenstellend bei beliebigen Temperaturen innerhalb eines weiten Temperaturbereichs, von vergleichsweise niedrigen Temperaturen von 600 bis 700°C bis zu vergleichsweise hohen Betriebstemperaturen von ungefähr 1000°C arbeitet. Daher können, wenn dieser Typ eines Oxid-Ionenleiters als Elektrolyt-Material ausgewählt wird, eine Anzahl von SOFC-Formen erhalten werden, die sich an einen weiten Bereich der Betriebstemperaturen anpassen, ohne daß sie die Verwendung anderer Leiter-Typen als Elektrolyt-Materialien erfordern.

Wie zuvor beschrieben, besitzt das 5-Elemente-Verbindungsoxid der vorliegenden Erfindung eine sehr hohe Oxid-Ionenleitfähigkeit verglichen mit YSZ. Der Elektrolyt-Film aus diesem Material kann daher eine große Dicke von ungefähr 0,5 mm aufweisen, der durch Siertechnik erhältlich ist. Folglich werden die mechanische Festigkeit ebenso wie die Beständigkeit deutlich verbessert. Zusätzlich kann durch Einbau eines solchen Elektrolyten in eine SOFC eine höhere Ausgangsleistungsdichte erreicht werden, als bei SOFCs, die YSZ-Elektrolyt-Filme anwenden.

Es besteht keine Beschränkung hinsichtlich des Elektroden-Typs einer SOFC, die einen Elektrolyten verwendet, der aus dem 5-Elemente-Verbindungsoxid der vorliegenden Erfindung hergestellt wurde. Z.B. kann die Lufterlektrode gebildet werden aus $\text{Sm}_{0.5-0.9}\text{Co}_{0.5-0.9}\text{O}_{2-x}$, während die Brennstoff-Elektrode aus Ni als Metall gebildet werden kann. Diese Zellstruktur sorgt insbesondere bei niedrigen Temperaturen für eine höhere Leistung. Z.B. wird selbst bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen von 800°C eine hohe Ausgangsleistungsdichte von 1,5 W/cm² erhalten. Die Ausgangsleistungsdichte ist noch immer groß genug, um den praktischen Anforderungen zu genügen, selbst wenn die Temperatur weiter auf 600°C verringert wird. Man erwartet daher, daß durch die vorliegende Erfindung eine Feststoff-Oxid-Brennstoffzelle erhalten werden kann, die fähig ist, bei niedrigen Temperaturen von 600°C oder darunter betrieben werden kann, die nach dem Stand der Technik nicht zugänglich ist. Um die Elektrodenüberspannung zu verringern, kann die Brennstoff-Elektrode durch ein Cermet-Material wie Ni-Co₂ gebildet werden.

Beim gegenwärtigen Entwicklungsstand besitzt die YSZ die häufigste Anwendung bei Sauerstoffsensoren, die derzeit eine große Anwendung bei der Steuerung des Kraftstoff-Luft-Verhältnisses von Automotoren, der Steuerung verschiedener industrieller Prozesse usw. finden. Dieser Typ des Sauerstoffsensors wird auch als "Feststoff-Elektrolyt-Sauerstoff sensor" bezeichnet und mißt die Sauerstoffkonzentration, basierend auf dem Prinzip der Sauerstoff-Potentialdifferenz. Wenn sich eine Differenz im Sauerstoff-Partialdruck entlang des Oxid-Ionenleiters entwickelt, tritt eine elektrochemische bzw. elektromotorische Kraft als Ergebnis der Diffusion der Oxid-Ionen in das Material unter Bildung einer Sauerstoff-Konzentrationszelle auf. Es ist daher möglich, den Sauerstoffpartialdruck durch Abtasten der elektromotorischen Kraft zwischen Elektroden, die auf beiden Seiten des Oxid-Ionenleiters angebracht sind, zu messen. Der Festkörper-Elektrolyt-Sauerstoffsensor kann nicht nur in der Messung des Sauerstoffgases, sondern auch für das Abtasten anderer Gase, die Sauerstoff enthalten, wie SO₂, NO_x usw. verwendet werden.

Ein Sauerstoffsensor aus YSZ ist vergleichsweise preiswert, zeigt jedoch unerwünscht eine Verringerung der Leitfähigkeit bei niedrigen Temperaturen. Somit kann dieser

Typ des Sauerstoffsensors nur bei vergleichsweise hohen Temperaturen von nicht weniger als 600°C angewendet werden. Somit ist dieser Festkörper-Elektrolyt-Sauerstoffsensor in seiner Verwendung eingeschränkt. Im Gegensatz dazu kann der 5-Elemente-Oxid-Ionenleiter, der durch die vorliegenden Erfindung vorgeschlagen wurde (einschließlich derjenigen, die die Bedingungen $y \geq 0,025$ und $z \leq 0,15$ in der Formel (1) erfüllen, ebenso wie diejenigen, die durch die allgemeine Formel (2) dargestellt werden), bei denen die Oxid-Ionenleitfähigkeit überwiegt, und die eine höhere Oxid-Ionenleitfähigkeit als YSZ zeigen, daher geeignet als Material von Gassensoren, insbesondere Sauerstoffsensoren verwendet werden. Die Gassensoren unter Verwendung dieses Materials können selbst bei niedrigen Temperaturen von 600°C oder darunter zufriedenstellend angewendet werden.

Der 5-Elemente-Oxid-Ionenleiter, der durch die vorliegende Erfindung vorgeschlagen wird (einschließlich derjenigen, die die Bedingungen $y \geq 0,025$ und $z \leq 0,15$ in der Formel (1) erfüllen, ebenso wie diejenigen, die durch die allgemeine Formel (2) dargestellt werden), bei denen die Oxid-Ionenleitfähigkeit überwiegt, kann auch als Sauerstoff-Scheidemembran einer elektrochemischen Sauerstoffpumpe verwendet werden. Wenn eine elektrische Potentialdifferenz entlang einer Scheidemembran aus einem Sauerstoff-Ionen-Leiter vorliegt, fließt ein elektrischer Strom entlang der Membran infolge der Bewegung der Oxid-Ionen, so daß sich Sauerstoff in einer Richtung von der einen zur anderen Seite der Membran bewegt. Dies ist das Prinzip einer Sauerstoffpumpe. Z.B. wird, wenn Luft auf der einen Seite der Membran bereitgestellt wird, Luft, die mit Sauerstoff angereichert ist, auf der anderen Seite der Membran erhalten. Somit wird die Membran als Sauerstoff-Scheidemembran verwendet.

Diese Sauerstoff-Scheidemembranen werden z.B. bei Militär-Flugzeugen und -Hubschraubern verwendet, für den Zweck der Bildung von Sauerstoff-angereicherter Luft aus Umgebungsluft, die eine niedrige Sauerstoff-Konzentration aufweist, und man erwartet, daß sie auch als Sauerstoffquelle anstelle von Sauerstoffzylindern für medizinische Zwecke Anwendung finden.

Die 54-Elemente-Perovskit-Oxid-Ionenleiter ($x > 0,15$) der vorliegenden Erfindung, die eine gemischte Elektronen-Ionen-Leitfähigkeit zeigen, d.h. deren Ionen-Übergangszahl 0,7 oder weniger beträgt, können als Ionisierungs-Katalysator wirken, der Sauerstoff Elektronen verleiht. Dieses Material zeigt sowohl eine hohe auf Elektronen basierende Leitfähigkeit, die erforderlich ist, damit das Material als Elektrinitätskollektor arbeitet und eine hohe Oxid-Ionenleitfähigkeit, die erforderlich ist, damit das Material als Oxid-Ionenleiter für die Injektion von Oxid-Ionen in einen Elektrolyten arbeitet. Dieses Material kann daher geeignet als Material von Luft-Elektroden der zuvor beschriebenen SOFC dienen. Es ist bevorzugt, daß mindestens ein Teil der Luft-Elektrode aus diesem Material besteht.

Insbesondere wenn der Elektrolyt einer SOFC durch einen 5-Elemente-Oxid-Ionenleiter im engeren Sinne der vorliegenden Erfindung (einschließlich derjenigen, die die Bedingungen $y \geq 0,025$ und $z \leq 0,15$, insbesondere $z \leq 0,10$ in der Formel (1) erfüllen, ebenso wie diejenigen, die durch die allgemeine Formel (2) dargestellt werden), worin die Oxid-Ionenleitfähigkeit überwiegt, gebildet wird, ist es bevorzugt, daß die Luft-Elektrode der SOFC aus einem der 54-Elemente-Materialien der Erfindung hergestellt wird, die eine gemischte Elektronen-Ionen-Leitfähigkeit zeigen (einschließlich derjenigen, die die Bedingung $z > 0,15$ in der Formel (1) erfüllen und worin der Wert "y" = 0 sein kann), da eine solche Kombination des Elektrolyten und der Luft-Elektrode dazu dient, die Leistung der SOFC dadurch zu

verbessern, daß sowohl der Elektrolyt als auch die Luft-Elektrode der SOFC aus ähnlichen Materialien hergestellt sind.

Um dies in diesem Zusammenhang detaillierter zu erläutern, wird darauf hingewiesen, daß die konventionellen SOFCs verschiedene Materialien als Bestandteile der Elektrolyten und der Luft-Elektroden verwenden. Z.B. verwenden bekannte SOFC einen Elektrolyt hergestellt aus YSZ und eine Luft-Elektrode, die durch $\text{La}(\text{Sr})\text{CoO}_3$ gebildet werden. Im mikroskopischen Maßstab auf Atomniveau bildet sich dazwischen eine sehr dünne Grenzflächenschicht, worin die Materialien des Elektrolyten und der Elektrode co-existieren, wodurch die resultierende Grenzflächenspannung einen Spannungsabfall verursacht, der die Ausgangsleistung vermindert. Wenn sowohl der Elektrolyt als auch die Luft-Elektrode aus ähnlichen Materialien hergestellt werden, wird die Bildung einer Zwischenschicht unterdrückt, so daß Widerstand, der eine Verringerung der Ausgangsleistung verursachen würde reduziert wird. Die Verwendung verschiedener Arten von Materialien für den Elektrolyt und die Luft-Elektrode bringt ein weiteres Problem mit sich, nämlich, einen Anstieg in der thermischen Spannung infolge des Unterschieds zwischen den thermischen Ausdehnungskoeffizienten während des Erwärmens und/oder Abkühlens. Eine solche thermische Spannung kann ebenfalls reduziert werden, wenn der gleiche Materialtyp sowohl für den Elektrolyt als auch die Luft-Elektrode verwendet wird.

Der Widerstand entlang der Grenzflächenschicht ebenso wie die thermische Spannung kann weiter reduziert werden, wenn ein oder zwei Zwischenschichten mit Zusammensetzungen, die zwischen denjenigen des Elektrolyten und der Luft-Elektrode liegen, dazwischen angeordnet werden, so daß sich die Zusammensetzung schrittweise und im wesentlichen kontinuierlich von der des Elektrolyten zu derjenigen der Luft-Elektrode verändert.

Wie zuvor beschrieben, kann die Brennstoff-Elektrode aus verschiedenen Materialien bestehen, die konventionell verwendet werden. Gemäß der vorliegenden Erfindung wird die Brennstoff-Elektrode jedoch bevorzugt aus einem Material hergestellt, das sich zusammensetzt aus (1) Ni und (2) einer Verbindung, die durch die allgemeine Formel $\text{C}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (C ist ein, zwei oder mehrere, die aus der Gruppe ausgewählt werden, die aus Sn, Ge, Y und Cs besteht, und "m" ist 0,05 bis 0,4). Das Verhältnis von (1) zu (2) zwischen Ni und der Verbindung liegt bevorzugt im Bereich von 95 : 5 bis 20 : 80, ausgedrückt als Volumenverhältnis. Bevorzugt beträgt der Wert "m" von 0,1 bis 0,3, und das Volumenverhältnis (1) : (2) liegt im Bereich zwischen 90 : 10 und 40 : 60.

Es besteht keine besondere Beschränkung im Hinblick auf die Struktur der SOFC. Die SOFC kann zylindrisch oder planar sein. Die planare SOFC kann eine stapelförmige oder monolithische Struktur aufweisen. In jedem Fall besitzt die Basiszellstruktur drei Schichten, die sich aus der Luft-Elektrode, der Brennstoff-Elektrode und dem Elektrolyten, der in Form eines Sandwiches dazwischen angeordnet ist, zusammensetzen. Somit sieht der Elektrolyt auf der einen Seite mit der Luft-Elektrode und auf der anderen Seite mit der Brennstoff-Elektrode in Kontakt. Die Elektrolytschicht muß für Gase undurchlässig sein, während die Luft-Elektrode und die Brennstoff-Elektrode porös sind und folglich gasdurchlässig sind. Im Falle einer zylindrischen SOFC werden das Brennstoffgas, z. B. Wasserstoff und Luft (oder Sauerstoff) separat in das Innere und das Äußere einer Mehrzahl von zylindrischen Zellen, die miteinander durch Verbindungsstücke, die auf den äußeren Oberflächen davon bereitgestellt sind, verbunden sind, geleitet. Im Falle der planar-

ren SOFC werden das Brennstoffgas und die Luft mit Hilfe von im allgemeinen planaren Zwischenschichten, die Verbindungen bereitstellen, durch die das Brennstoffgas und die Luft separat gefördert werden, gefördert. Die Stapel-SOFC kann gebildet werden durch alternierendes Stapeln der Dreischicht-Basiszellstrukturen und der planaren Zwischenverbindungen.

Eine der Reaktionen, die die Geschwindigkeit der Elektrodenreaktion in einer SOFC steuert, ist die Ionisierung des Sauerstoffs, die in der Luft-Elektrode auftritt und die durch die folgende Formel ausgedrückt wird:



Diese Reaktion findet an der Dreiphasen-Grenzfläche von Luft, der Luft-Elektrode und dem Elektrolyt statt. Eine größere Fläche der Dreiphasen-Grenzfläche sorgt somit für eine höhere Gefäßausnutzung der Reaktionen. Aus diesem Grund wurde versucht, geeignete Dreischicht-Basiszellstrukturen anstelle der planaren Dreischicht-Basiszellstrukturen zu verwenden.

In einer bevorzugten Form der Erfindung wird die Zellkonfiguration verwendet, bei der wie in Fig. 8 gezeigt, Konvexitäten und Konkavitäten auf beiden Oberflächen des Elektrolyten gebildet sind, und Materialpartikel der Luft-Elektrode und der Brennstoff-Elektrode auf den konvexen und konkaven Oberflächen der Elektrode abgeschieden sind. Bei einer solchen Zellstruktur können die Konvex- und Konkav-Oberflächenanteile des Elektrolyten porös sein, obwohl der Kernteil des Elektrolyten für Gase undurchlässig sein muß. Bevorzugt wird der Konvex- und Konkav-Oberflächenanteil hergestellt aus einem Material, das eine gemischte Elektronen-Ionen-Leitfähigkeit besitzt, obwohl der Oberflächenanteil aus dem gleichen Material wie der Elektrolyt hergestellt sein kann, d. h., einen Oxid-Ionenleiter im engeren Sinne. Z.B. kann der Konvex- und Konkav-Oberflächenanteil, der im Kontakt zur Luft-Elektrode steht, aus einem Material der Erfindung gebildet sein, das eine gemischte Elektronen-Ionen-Leitfähigkeit ($z > 0,15$) aufweist. In einem solchen Fall werden die auf dem Konvex- und Konkav-Oberflächenanteil abgeschiedenen einzelnen Partikel bevorzugt aus einem Material hergestellt, bei dem die auf Elektronen basierende Leitfähigkeit überwiegt, d. h. einen konventionellen Luft-Elektronen-Material.

Die beschriebene Struktur der SOFC kann erhalten werden durch ein Verfahren, das die folgenden Schritte aufweist: Auftragen von Partikeln eines gemischten Oxid-Ionen-Leitungsmaterials auf der Oberfläche des Elektrolyten durch Erwärmen, Abscheiden feiner Partikel eines auf Elektronen basierenden Leitungsmaterials auf den Oberflächen, die die aufgetragenen Partikel tragen und Wärmebehandlung der Oberflächen. Alternativ kann eine ähnliche Struktur einfach aufgebaut werden durch Abscheidung einer Mischung der Partikel eines gemischten Oxid-Ionen-Leitungsmaterials und der Partikel eines auf Elektronen-Leitung basierenden Materials in einem vorgegebenen Mischungsverhältnis, gefolgt von der Wärmebehandlung.

Konventionell werden auf Elektronen-Leitungen basierende Materialien, bei denen die Leitfähigkeit durch Elektronen überwiegt, die eine niedrige Ionen-Übergangszahl besitzen, wie $\text{La}(\text{Sr})\text{CoO}_3$, $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$ oder ähnliche als Materialien von Luft-Elektroden verwendet. Bei diesem Material-Typ ist es unmöglich Oxid-Ionen in den Elektrolyt durch das Material der Luft-Elektrode zu injizieren, obwohl Sauerstoff in der Luft ausreichend in Oxid-Ionen ionisiert wird. Daher wird bei konventionellen SOFCs der Konvex- und Konkav-Oberflächenanteil des Elektrolyten, der neben der Luft-Elektrode liegt, wie in Fig. 8 gezeigt, durch das

Elektrolyt-Material gebildet, und das Luft-Elektrode-Material wird in Form von Partikeln auf diesem Konvex- und Konkav-Oberflächenanteil abgeschieden. In einen solchen Fall findet die Ionisierung des Sauerstoffs nur an der Grenzfläche der drei Phasen von Elektrolyt-Schicht, Luft-Elektroden-Partikel und Luft statt, d. h. nur eindimensional in dem Kreisumfang, in dem die ultrafinen Partikel der Luft-Elektrode in Kontakt mit der Elektrolyt-Schicht stehen, wie in Fig. 9A gezeigt. Folglich ist die Polarisation der Luft-Elektrode erhöht, wodurch die Ausgangsleistung der SOFC verringert ist. Zusätzlich muß die Elektrolyt-Schicht in Kontakt mit Luft gehalten werden, um die Oxid-Ionen einzufangen, so daß es der Luft-Elektrode nicht erlaubt ist, die Elektrolyt-Schicht vollständig zu bedecken. Folglich ist die Abscheidungsrate der Partikel beschränkt. Dadurch wird die elektrische Verbindung zu den äußeren Anschlüssen, die auf der auf Elektroden basierende Leitfähigkeit der Luft-Elektrode beruht, instabil. Um eine ausreichend stabile elektrische Verbindung zu erhalten, ist alternativ eine Verbindungsstruktur eines leitfähigen Materials, das reich an Poren oder Luftwegen ist, erforderlich, um die Partikel des Luft-Elektroden-Materials zu verwickeln. In einem solchen Fall können die Hohlräume jedoch eine Behinderung des Durchtritts des Gases verursachen.

Im Gegensatz dazu zeigt das Luft-Elektrode-Material der vorliegenden Erfindung eine gemischte Oxid-Ionenleitfähigkeit und folglich ist es selbst in der Lage den Sauerstoff in der Luft zu Oxid-Ionen zu ionisieren. Es ist daher möglich eine Struktur zu verwenden, bei der Konvex- und Konkav-Oberflächenanteile der Luft-Elektroden-Seite (siehe Fig. 8) aus diesem Luft-Elektrode-Material gebildet wird, das die gemischte Oxid-Ionenleitfähigkeit besitzt, und bei der die abgeschiedenen Partikel aus konventionellen Luft-Elektroden-Materialien gebildet sind. In einer solchen Struktur findet die Ionisierung des Sauerstoffs, wie in Fig. 9B gezeigt, an der Grenzfläche zwischen zwei Phasen statt, d. h. dem Konvex- und Konkav-Oberflächenanteil des gemischten Leitungsmaterials und der Luft, d. h. an der zweidimensionalen Fläche, die durch die gesamte äußere Oberfläche dieses Materials dargestellt wird. Folglich ist der Ionisierungsgrad deutlich erhöht, und eine Polarisation der Luft-Elektrode wird verhindert, wodurch die Ausgangsleistung des SOFC vergrößert wird. Die Oxid-Ionen, die als Ergebnis der Ionisierung gebildet werden, fließen in den Elektrolyt durch das Luft-Elektroden-Material mittels der Oxid-Ionenleitfähigkeit, die durch das gemischte Leitungs-Luft-Elektroden-Material bereitgestellt wird. Das gemischte Leitungs-Luft-Elektroden-Material, das die Konvex- und Konkav-Oberfläche bildet, ist auch fähig, eine Leitung durch Elektronen zu erlauben und kann daher einen elektrischen Strom zu den äußeren Elektroden liefern. Um diese Wirkung zu unterstützen, werden Partikel eines auf Elektroden basierenden Leitungs-Materials auf dem Konvex- und Konkav-Oberflächenanteil des Elektrolyten, neben der Luft-Elektrode abgeschieden.

Wie zuvor erläutert, wird die Brennstoff-Elektrode bevorzugt aus einem Material gebildet, das sich aus Ni und einem Cer-Oxid-Typ-Material ($Ce_{1-x}Co_xO_2$) zusammensetzt. Auch in diesem Fall bildet das Cer-Oxid-Typ-Material, bei dem es sich um einen gemischten Oxid-Ionenleiter handelt, den Konvex- und Konkav-Oberflächenanteil des Elektrolyten der Brennstoff-Elektroden-Seite, und die darauf abgeschiedenen Partikel bestehen aus Ni, bei dem es sich um einen Leiter auf der Basis von Elektroden handelt. Durch diese Anordnung findet eine Förderung der Oxid-Ionen zum H_2 in dem zweidimensionalen Bereich statt, wie im Falle der Luft-Elektrode, so daß der Wirkungsgrad der H_2O -Bildungsreaktion deutlich verbessert wird.

Der Oxid-Ionenleiter ($\alpha > 0,15$) der vorliegenden Erfindung, der eine gemischte Elektronen-Ionen-Leitfähigkeit zeigt, kann auch als Gassecheidemembran verwendet werden, die Gase unter Verwendung des Unterschieds in der Gaskonzentration trennt. Die Gassecheidemembran erfordert keine externe Bereitstellung einer elektrischen Potentialdifferenz entlang der Membran. Die Antriebskraft für die Trennung leitet sich nämlich von dem Unterschied der Sauerstoffkonzentration zwischen den Gasen auf beiden Seiten der Membran ab. Wenn eine solche Sauerstoffkonzentrations-Differenz existiert, bewegen sich die Oxid-Ionen von dem Gas mit der höheren Sauerstoffkonzentration zu dem Gas mit der niedrigeren Sauerstoffkonzentration. Die Elektronen werden erzeugt, die sich in der Gegenrichtung bewegen, um die Bewegung der Oxid-Ionen zu kompensieren. Somit ist ein Material erforderlich, das in einem gewissen Ausmaß eine auf Elektroden basierende Leitfähigkeit besitzen muß, ebenso wie eine Oxid-Ionenleitfähigkeit, damit die erwartete Funktion ausgeübt wird. Mit anderen Worten muß eine Gassecheidemembran eine gemischte Elektronen-Ionen-Leiter sein.

Diese Gassecheidemembran kann nicht nur für die Trennung von Sauerstoff, sondern auch für andere Zwecke, z. B. für die Zersetzung von Wasser und NO_x verwendet werden. Im Falle von Wasser entwickelt sich, wenn die Zersetzung in Oxid-Ionen und Wasserstoff auf der Membran stattfindet, ein Unterschied in der Oxid-Ionen-Konzentration entlang der Membran. Dieser Unterschied in der Oxid-Ionen-Konzentration dient dann als Aktivierungsenergie, um einen Fluß von Oxid-Ionen zu erzeugen, während Wasserstoff auf der Oberfläche der Membran zurückbleibt. Es ist somit möglich, Wasserstoff aus Wasser zu erzeugen. Ähnlich wird NO_x unschädlich gemacht durch Zersetzung in Stickstoff und Sauerstoff mit Hilfe der Gassecheidemembran.

Der Oxid-Ionenleiter der Erfindung findet weiterhin ausgedehnte Verwendung in elektrochemischen Reaktoren, Sauerstoff-Isotopen-Scheidemembran usw.

[Beispiele]

(Beispiel 1)

Pulver wurden hergestellt aus La_2O_3 , SiO_2 , CaO , Gd_2O_3 , MgO und ein oder mehr Übergangsmetall-Oxiden, ausgewählt aus CoO , Fe_2O_3 , Ni_2O_3 , CuO und MnO_2 . Diese Pulver wurden vermischt, um eine Zusammensetzung zu ergeben, die durch $La_{0.9}Si_{0.2}Ca_{0.1}Gd_{0.1}Mg_{0.1}O_{2.9}$ dargestellt wird ("M" ist das Übergangsmetall). Nach ausreichendem Mischen wurde die Mischung bei $1000^\circ C$ für 6 Stunden vorbehandelt. Die wärmeverbehandelte Mischung wurde dann zerkleinert und in Scheiben von 0,5 mm Dicke und 15 mm Durchmesser druckgeformt mit Hilfe einer isostatischen Presse, und die so gebildeten Scheiben wurden bei $1500^\circ C$ für 6 Stunden durch Wärmebehandlung gesintert. Die kristallinen Strukturen der gesinterten Scheiben wurden mit Hilfe der Röntgenbeugung untersucht und es bestätigte sich die Perovskit-Struktur.

Die elektrische Leitfähigkeit der gesinterten Körper wurde wie folgt untersucht. Rechteckige parallelflächige Teststücke wurden aus den scheibenförmigen gesinterten Körpern herausgeschnitten. Nach Anwendung einer Platinpaste als Elektroden wurden Platindrähte mit jedem Teststück verbunden, gefolgt durch eine Wärmebehandlung bei Temperaturen, die in einem Bereich von 950 bis $1200^\circ C$ für eine Zeit von 10 bis 60 Minuten variierte. Dann wurde jedes Teststück in einer Ausrüstung untersucht, die fähig war, beliebige gewünschte Sauerstoff-Partialdrücke und Temperaturen bereit zu stellen, durch Messung des elektrischen Wi-

derstande entsprechend der Gleichstrom-4-Pol- oder Wechselstrom-2-Pol-Meßmethoden. Der Sauerstoff-Partialdruck wurde variiert unter Verwendung gemischter Gase von O_2 , N_2 , CO und H_2 .

Die Ergebnisse der Messungen sind in den Fig. 2 und 10 gezeigt. Genaue zeigt die Fig. 2 die elektrische Leitfähigkeit (Arrhenius-Darstellung der Leitfähigkeit), die beobachtet wird, durch Variieren der Temperatur unter fixiertem Sauerstoff-Partialdruck von 10^{-5} atm, während Fig. 10 die elektrische Leitfähigkeit zeigt, die beobachtet wird unter variierendem Sauerstoff-Partialdruck bei einer konstanten Temperatur von 950°C. Wie zuvor erläutert erkennt man aus Fig. 2, daß, wenn das Übergangsmetall Co, Fe, Ni oder Cu ist, die Leitfähigkeit deutlich mindestens bei niedrigen Temperaturen durch Substitution eines Teils des Mg verbessert ist.

Fig. 10 zeigt, daß die Leitfähigkeit, abhängig von dem Sauerstoff-Partialdruck variiert, wenn das Übergangsmetall Ni, Cu oder Mn ist, aber im wesentlichen konstant gehalten wird bei hohen Niveaus, unabhängig von der Änderung des Sauerstoff-Partialdruckes, wenn das Übergangsmetall Co oder Fe ist.

Fig. 5 zeigt die Ergebnisse der Messung der Ionen-Übergangszahl bei einer Verbindung, die Co als Übergangsmetall verwendet, zusammen mit der elektrischen Leitfähigkeit. Die Messung der Ionen-Übergangszahl wurde wie folgt durchgeführt: Der Sauerstoff-Partialdruck auf beiden Seiten der Probe wurde auf unterschiedliche bekannte Niveaus eingestellt unter Verwendung einer Unterteilung, so daß sich eine Sauerstoffkonzentrations-Zelle bildete, und die elektromotorische Kraft dieser Sauerstoffkonzentrations-Zelle wurde gemessen. Zur selben Zeit wurde die theoretische elektromotorische Kraft unter den gleichen Bedingungen, basierend auf der Nernst-Gleichung bestimmt. Dann wurde die Ionen-Übergangszahl bestimmt als das Verhältnis aus der gemessenen elektromotorischen Kraft und der theoretischen elektromotorischen Kraft. Man fand Tendenzen, die ähnlich den in Fig. 5 gezeigten Tendenzen waren, auch mit Übergangsmetallen, die von Co verschieden waren, und die elektrische Leitfähigkeit stieg an, während die Ionen-Übergangszahl abnahm, wenn das Verhältnis des Übergangsmetalls zu Mg erhöht wurde. Es ist jedoch ersichtlich, daß der Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit logarithmisch ist, und folglich in ihrem absoluten Wert sehr viel größer ist, als die Reduktion der Ionen-Übergangszahl. Daher ist der absolute Wert der Oxid-Ionenleitfähigkeit erhöht, ungeachtet der Verringerung der Ionen-Übergangszahl.

(Beispiel 2)

Teststücke eines Oxid-Ionenleiters wurden aus einem gesinterten Körper von $La_{0.9}Sr_{0.1}Gd_{0.05}Mg_{0.15}Co_{0.85}O_3$ in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt und der Messung der elektrischen Leitfähigkeit bei variierenden Temperaturen bei einem fixierten Sauerstoff-Partialdruck von 10^{-5} atm unterworfen. Die Ergebnisse der Messung (Arrhenius-Darstellung der Leitfähigkeit) sind in Fig. 11 gezeigt.

(Beispiel 3)

Teststücke eines Oxid-Ionenleiters wurden aus einem gesinterten Körper von $La_{1-x}Sr_xGd_{0.05}Mg_{0.15}Co_{0.85}O_3$ ($x = 0,1, 0,15, 0,2, 0,25$ oder $0,3$) in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 und wurden der Messung der elektrischen Leitfähigkeit bei variierenden Temperaturen unter einem fixierten Sauerstoff-Partialdruck oder bei einer fixierten Temperatur unter variierendem Sauerstoff-Partialdruck unterworfen.

Fig. 3 zeigt die Beziehung zwischen dem Wert "x" und der elektrischen Leitfähigkeit, die bei 950°C beobachtet wird. Die Arrhenius-Darstellung der Leitfähigkeit (Sauerstoff-Partialdruck 10^{-5} atm) und der Sauerstoff-Partialdruck-Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit (bei 950°C) sind in den Fig. 12A bzw. 12B gezeigt. Es ist ersichtlich, daß die Sauerstoff-Partialdruck-Abhängigkeit der Leitfähigkeit entsprechend der "x"-Werte variiert.

(Beispiel 4)

Teststücke eines Oxid-Ionenleiters wurden aus einem gesinterten Körper von $La_{0.9}Sr_{0.1}Gd_{0.05}Mg_{0.15}Co_{0.85}O_3$ hergestellt in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 und wurden der Messung der elektrischen Leitfähigkeit bei variierenden Temperaturen unterworfen. Die Arrhenius-Darstellung der Leitfähigkeit (Sauerstoff-Partialdruck 10^{-5} atm) ist in Fig. 4C gezeigt. Fig. 4A zeigt die Beziehung zwischen dem Wert ($y + z$) und der elektrischen Leitfähigkeit bei 950°C, während Fig. 4B die Beziehung zwischen der Ionen-Übergangszahl und der elektrischen Leitfähigkeit zeigt.

(Beispiel 5)

Teststücke eines Oxid-Ionenleiters wurden aus einem gesinterten Körper von $La_{0.9}Sr_{0.1}Gd_{0.05}Mg_{0.15}Co_{0.85}O_3$ in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, während die Metallatome von La, A und B variiert wurden, und der Messung der elektrischen Leitfähigkeit unterworfen. Die Leitfähigkeitswerte ($\sigma S \text{ cm}^{-1}$) unter einem Sauerstoff-Partialdruck von 10^{-5} atm und bei einer Temperatur von 950°C waren wie folgt:



$$La = La: 0,53$$

$$La = Pr: 0,49$$

$$La = Nd: 0,36$$

$$La = Ce: 0,08$$

$$La = Sm: 0,05$$



$$A = Sr: 0,53$$

$$A = Ca: 0,24$$

$$A = Ba: 0,22$$



$$B1 = Al: 0,12$$

$$B1 = Mg: 0,53$$

$$B1 = Zn: 0,23$$

(Beispiel 6)

Teststücke des Oxid-Ionenleiters wurden hergestellt aus einem gesinterten Körper von $La_{0.9}Sr_{0.1}Gd_{0.05}Mg_{0.15}Co_{0.85}O_3$ ($x = 0 - 0,2$) in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 und der Röntgenbeugung zur Untersuchung der Kristallstruktur unterworfen. Als Ergebnis bestätigte sich, daß diese Teststücke die Perovskit-Kristallstruktur aufwiesen.

Fig. 6 zeigt die Ergebnisse der Messung der elektrischen Leitfähigkeit, die der Oxid-Ionenleiter dieses Beispiels bei 950°C unter einem Sauerstoff-Partialdruck von 10^{-5} atm aufwies. Aus dieser Abbildung ist ersichtlich, daß besonders hohe Niveaus der elektrischen Leitfähigkeit erhalten werden, wenn der "x"-Wert in einem Bereich von 0,01 bis 0,15 liegt. Die Abhängigkeiten der elektrischen Leitfähigkeit von

der Temperatur und vom Sauerstoff-Partialdruck der oben erwähnten Zusammensetzung, die beobachtet werden, während der "z"-Wert 0,03 ist, sind in den Fig. 7A bzw. 7B gezeigt. Es ist ersichtlich, daß diese Oxid-Ionenleiter hohe Niveaus der elektrischen Leitfähigkeit und der Ionen-Übergangszahl über einen weiten Temperaturbereich und Sauerstoff-Partialdruck-Bereich aufweisen.

[Vorteile der Erfindung]

Wie aus der obigen Beschreibung der vorliegenden Erfindung hervorgeht wird ein Oxid-Ionenleiter bereitgestellt, der eine Oxid-Ionenleitfähigkeit besitzt, die höher als diejenige der stabilisierten Zirkonerde, die der typische konventionelle Oxid-Ionenleiter ist. Außerdem ist die Oxid-Ionenleitfähigkeit, die der Oxid-Ionenleiter der Erfindung zeigt, auch höher als diejenige des 4-Elemente-Verbindungsoxids, das gebildet wird durch Dotierung der A-Plätze und der B-Plätze mit Nicht-Übergangsmetallen allein und das eine höhere Oxid-Ionenleitfähigkeit als stabilisierte Zirkonerde zeigt. Weiterhin erlaubt der Oxid-Ionenleiter der Erfindung die freie Steuerung des Verhältnisses zwischen der Leitfähigkeit, die durch Oxid-Ionen bereitgestellt wird und der Leitfähigkeit, die durch Elektronen bereitgestellt wird, d. h. der Ionen-Übergangszahl. Somit ist das Material der vorliegenden Erfindung nicht nur als Material geeignet für die Verwendung als Oxid-Ionenleiter im engeren Sinne, bei dem die Ionen-Übergangszahl in der Höhe von 0,9 oder höher liegt, sondern auch als Material, das effektiv als gemischter Elektronen-Ionen-Leiter verwendet werden kann.

Der Oxid-Ionenleiter der Erfindung mit einer hohen Ionen-Übergangszahl kann bei niedrigeren Temperaturen als die Betriebstemperaturen der stabilisierten Zirkonerde arbeiten und zeigt hohe Niveaus der Oxid-Ionenleitfähigkeit über den gesamten Bereich des Sauerstoff-Partialdruckes ausgehend von einer reinen Sauerstoffatmosphäre bis hin zur Wasserstoffatmosphäre. Dieser Leiter kann daher geeignet als Material für den Elektrolyt einer Festkörper-Oxid-Brennstoffzelle, als Gassensor wie Sauerstoffsensor, als Sauerstoffscheidemembran oder als elektrochemische Sauerstoffpumpe usw. arbeiten und man erwartet, daß er ausgezeichnete Ergebnisse in diesen Produkten gegenüber denjenigen liefert, die aus konventionellen Materialien hergestellt werden. Insbesondere ist der Oxid-Ionenleiter, der durch die Formel (2) dargestellt wird, besonders vorteilhaft, da er hohe Niveaus der Oxid-Ionenleitfähigkeit über weite Temperaturbereiche und Sauerstoff-Partialdruck-Bereiche von der reinen Sauerstoffatmosphäre bis hin zur wesentlichen reinen Sauerstoffatmosphäre zeigt.

Der gemischte Elektronen-Ionen-Leiter, der nach unten den Umfang des Oxid-Ionenleiters der Erfindung fällt, und der eine gemischte Elektronen-Ionen-Leitfähigkeit zeigt, kann zweckmäßig als Material einer Luft-Elektrode, einer Festkörper-Oxid-Brennstoffzelle oder einer Gasscheidemembran verwendet werden, die auf Unterschieden in Gaskonzentrationen basiert. Die Festkörper-Oxid-Brennstoffzelle kann mit diesem gemischten Elektronen-Ionen-Leiter als Luft-Elektrode und dem oben erwähnten Oxid-Ionenleiter im engeren Sinne, der eine hohe Ionen-Übergangszahl aufweist, als Elektrolyt gebildet werden. Eine solche Festkörper-Oxid-Brennstoffzelle kann eine hohe Ausgangsleistung erzeugen, da der elektrische Widerstand, der sich an den Grenzflächen bildet, reduziert wird.

[Kurze Beschreibung der Abbildungen]

[Fig. 1]

Fig. 1 ist eine Darstellung, die die elektrische Leitfähigkeit eines typischen konventionellen Oxid-Ionenleiters zeigt und diejenige eines 4-Elemente-Verbindungsoxids mit einer Perovskit-Kristallstruktur, dargestellt durch $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$.

[Fig. 2]

Fig. 2 ist eine Darstellung, die die elektrische Leitfähigkeit eines 5-Elemente-Verbindungsoxids, die durch Substitution eines Teils des Mg in dem 4-Elemente-Perovskit-Oxid-Ionenleiter der Fig. 4 durch Übergangsmetalle erhalten wird, im Vergleich mit der Leitfähigkeit, die das 4-Elemente-Perovskit-Verbindungsoxid zeigt.

[Fig. 3]

Fig. 3 ist eine Darstellung, die die Beziehung zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und dem Atomverhältnis "x" der A-Atome als Dotierungsmittel für die B-Plätze in einem Oxid-Ionenleiter eines 5-Elemente-Verbindungsoxids entsprechend der vorliegenden Erfindung zeigt.

[Fig. 4]

Fig. 4A ist eine Darstellung, die die Beziehung zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und dem Gesamtatomverhältnis $(y + z)$ ($y : z = 11.5 : 8.5$) von B1- und B2-Atomen als Dotierungsmittel für die B-Plätze in einem Oxid-Ionenleiter eines 5-Elemente-Verbindungsoxids der vorliegenden Erfindung zeigt.

Fig. 4B ist eine Darstellung, die die Beziehung zwischen der Ionen-Übergangszahl und dem $(y + z)$ -Wert in dem gleichen Oxid-Ionenleiter wie dem in Fig. 4A diskutierten Leiter zeigt.

Fig. 4C ist eine Darstellung, die die Beziehung zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und der Temperatur, die der Oxid-Ionenleiter des 5-Elemente-Verbindungsoxids mit verschiedenen Gesamtatomverhältnissen $(y + z)$ zeigt.

[Fig. 5]

Fig. 5 ist eine Darstellung, die die Abhängigkeiten der elektrischen Leitfähigkeit und der Ionen-Übergangszahl vom Atomverhältnis "z" der B2-Atome als Übergangsmetallatome, die Teil des Dotierungsmittels für die B-Plätze eines Oxid-Ionenleiters eines 5/4-Elemente-Verbindungsoxids entsprechend der vorliegenden Erfindung sind, zeigt.

[Fig. 6]

Fig. 6 ist eine Darstellung, die die elektrische Leitfähigkeit (950°C), Sauerstoff-Partialdruck (10^{-3} atm) eines Verbindungsoxids, dargestellt durch $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ als Ausführungsform des Oxid-Ionenleiters der vorliegenden Erfindung für variierende Werte "z" zeigt.

[Fig. 7]

Fig. 7A zeigt die Abhängigkeit von der Temperatur des Oxid-Ionenleiters der Erfindung, dargestellt durch $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ bei einem Sauerstoff-Partialdruck von 10^{-3} atm.

Fig. 7B zeigt die Abhängigkeit des Sauerstoff-Partialdruckes eines Oxid-Ionenleiters der Erfindung, dargestellt durch $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,2}\text{Ca}_{0,3}\text{Mg}_{0,3}\text{Ni}_{0,9}\text{O}_3$ bei einer Temperatur von 950°C,

[Fig. 8]

Fig. 8 ist eine schematische Querschnittsansicht einer Festkörper-Oxid-Brennstoffzelle mit Konvex- und Konkav-Oberflächenanteilen.

[Fig. 9]

Fig. 9 ist die Darstellung einer Grenzfläche zwischen einer Elektrolyt-Schicht und einer Luft-Elektrode in der in Fig. 8 gezeigten Zellstruktur.

[Fig. 10]

Fig. 10 ist eine Darstellung, die die Abhängigkeit des Sauerstoff-Partialdruckes von der elektrischen Leitfähigkeit zeigt.

Patentansprüche

1. Oxid-Ionenleiter, der die durch die folgende Formel ausgedrückte Zusammensetzung besitzt:



worin

La ein, zwei oder mehrere Elemente ist, die aus der Gruppe ausgewählt werden, die aus La, Ce, Pr, Nd und Sm besteht;

A ein, zwei oder mehrere Elemente ist, die aus der Gruppe ausgewählt werden, die aus Sr, Ca und Ba besteht;

B1 ein, zwei oder mehrere Elemente ist, die aus der Gruppe ausgewählt werden, die aus Mg, Al und In besteht; und

B2 ein, zwei oder mehrere Elemente ist, die aus der Gruppe ausgewählt werden, die aus Co, Fe, Ni und Cu besteht;

und worin die folgenden Bedingungen erfüllt sind:

x ist 0,05 bis 0,3;

y ist 0 bis 0,29;

z ist 0,01 bis 0,3; und

y + z ist von 0,025 bis 0,3.

2. Oxid-Ionenleiter nach Anspruch 1, worin die folgenden Bedingungen erfüllt sind, um eine hohe spezifische elektrische Oxidionen-Leitfähigkeit bereitzustellen:

y \geq 0,025 und z \leq 0,15.

3. Oxid-Ionenleiter nach Anspruch 1, worin die folgende Bedingung erfüllt ist, um eine hohe spezifische elektrische gemischte Elektronen-Ionen-Leitfähigkeit zu erreichen:

z > 0,15.

4. Oxid-Ionenleiter nach Anspruch 1, worin: La ist La und/oder Nd, A ist Sr, B1 ist Mg, B2 ist Co, x ist von 0,10 bis 0,25, y ist von 0 bis 0,17, z ist von 0,02 bis 0,15 und y + z ist von 0,01 bis 0,25.

5. Oxid-Ionenleiter nach Anspruch 2, worin: La ist La, A ist Sr, B1 ist Mg, B2 ist Fe, x ist von 0,1 bis 0,3, y ist von 0,025 bis 0,29, z ist von 0,01 bis 0,15 und y + z ist von 0,035 bis 0,3.

6. Oxid-Ionenleiter nach Anspruch 5, worin x von 0,15 bis 0,25 ist, y von 0,09 bis 0,24 ist, z von 0,01 bis 0,05 ist und y + z von 0,10 bis 0,25 ist.

7. Festkörper-Oxid-Brennstoffzelle, die einen Elektrolyt umfaßt, der den Oxid-Ionenleiter nach den Ansprüchen 2, 4, 5 oder 6 enthält.

8. Festkörper-Oxid-Brennstoffzelle, die eine Luftelektrode umfaßt, die den Oxid-Ionenleiter nach Anspruch 3 enthält.

9. Festkörper-Oxid-Brennstoffzelle, die umfaßt: ein Elektrolyt, der den Oxid-Ionenleiter nach Anspruch 2, 4, 5 oder 6 enthält, und eine Luftelektrode, die den Oxid-Ionenleiter nach Anspruch 3 enthält.

10. Festkörper-Oxid-Brennstoffzelle nach irgend einem der Ansprüche 7 bis 9, die weiter umfaßt: eine Brennstoffelektrode, die eine Zusammensetzung aus (1) Ni und (2) einer Verbindung, die die Zusammensetzung aufweist, die durch die folgende allgemeine Formel ausgedrückt wird:



worin C ein, zwei oder mehrere Elemente ist, die aus der Gruppe ausgewählt werden, die aus Sn, Ge, Y und Ca besteht, und m ein Wert von 0,05 bis 0,4 ist.

11. Gassensor, der den Oxid-Ionenleiter nach den Ansprüchen 2, 4, 5 oder 6 umfaßt.

12. Sauerstoff-Scheidemembran für eine elektrochemische Sauerstoffpumpe, die den Oxid-Ionenleiter nach den Ansprüchen 2, 4, 5 oder 6 umfaßt.

13. Gas-Scheidemembran, die den Oxid-Ionenleiter nach Anspruch 3 umfaßt.

14. Verwendung des Oxid-Ionenleiters nach den Ansprüchen 2, 4, 5 oder 6 als Material eines Elektrolyten einer Festkörper-Oxid-Brennstoffzelle.

15. Verwendung des Oxid-Ionenleiters nach Anspruch 3 als Material einer Luftelektrode einer Festkörper-Oxid-Brennstoffzelle.

16. Verwendung des Oxid-Ionenleiters nach den Ansprüchen 2, 4, 5 oder 6 zur Herstellung eines Gassensors.

17. Verwendung des Oxid-Ionenleiters nach den Ansprüchen 2, 4, 5 oder 6 zur Herstellung einer Sauerstoff-Scheidemembran für eine elektrochemische Sauerstoffpumpe.

18. Verwendung des Oxid-Ionenleiters nach Anspruch 3 zur Herstellung einer Gas-Scheidemembran.

Hierzu 10 Seite(n) Zeichnungen

FIG. 1

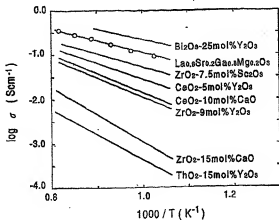


FIG. 2

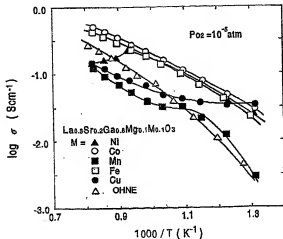


FIG. 3

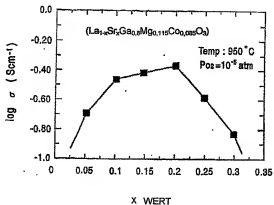


FIG. 4A

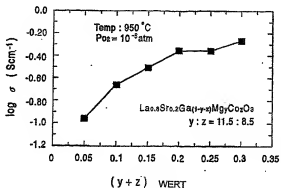


FIG. 4B

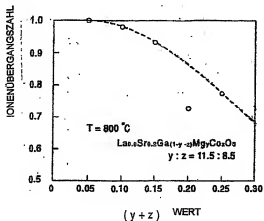


FIG. 4C

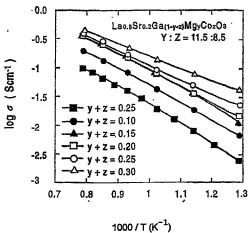


FIG. 5.

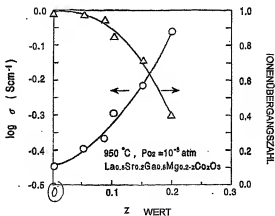


FIG. 6

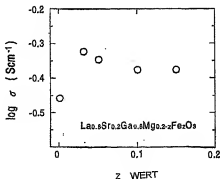


FIG. 7A

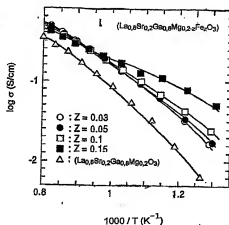


FIG. 7B

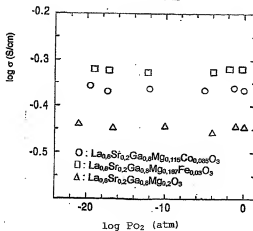


FIG. 8

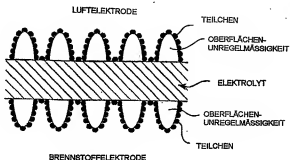


FIG. 9A

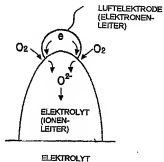


FIG. 9B

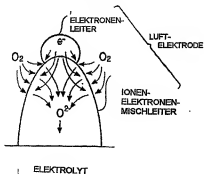


FIG. 10

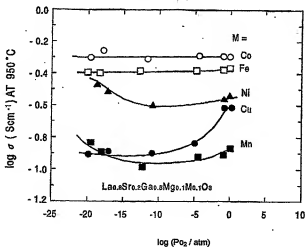


FIG. 11

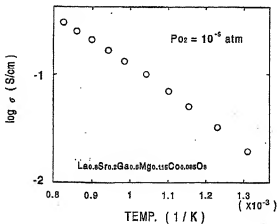


FIG. 12A

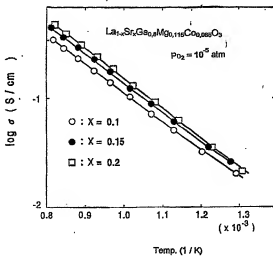


FIG. 12B

